

06

Эффект памяти в полимерно-жидкокристаллических композитах

© Т.А. Чимытов^{1,2}, А.В. Номоев^{1,2}, С.В. Калашников²¹ Бурятский государственный университет им. Доржи Банзарова, Улан-Удэ, Россия² Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ, Россия

E-mail: betch_kail@mail.ru

Поступило в Редакцию 25 декабря 2024 г.

В окончательной редакции 20 марта 2025 г.

Принято к публикации 29 марта 2025 г.

Экспериментально выявлена связь топологических дефектов с эффектом памяти в полимерно-дисперсных жидкокристаллических пленках. В результате рассмотрения влияния температурного фактора при изготовлении пленок установлено, что в образцах с предварительным нагревом образуется большое количество крупномасштабных дисклинаций. Искажение поля директора, вызванное этими дисклинациями, ведет к образованию вырожденных направлений для релаксации молекул жидкого кристалла, что в свою очередь приводит к уменьшению энергии сцепления и возникновению эффекта памяти.

Ключевые слова: нематик, полимер винилацетата, эффект памяти, топологические дефекты, дисклинации, энергия сцепления.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.13.60694.20237

В последнее время широкое применение нашли жидкокристаллические композиты, сочетающие в себе электрооптические свойства жидких кристаллов (ЖК), а также механические качества полимеров. Одним из видов таких композитов являются полимерно-дисперсные жидкие кристаллы (ПДЖК), в которых ЖК диспергируются в полимерной матрице в доменах микронных и субмикронных размеров [1]. Известно, что некоторые виды ПДЖК с определенной морфологией обладают так называемым эффектом памяти [2], при котором такие характеристики, как прозрачность и емкость, не возвращаются к исходным значениям после приложения внешнего поля. Одной из возможных причин возникновения такого эффекта является формирование в объеме ЖК топологических дефектов (дисклинаций), в окрестности которых нарушается трансляционный порядок [3]. Топологические дефекты в ЖК обладают различными механизмами возникновения. В частности, это происходит из-за процесса нагрева-охлаждения с сопутствующими фазовыми переходами или при нарушении условий поверхностного закрепления [4]. При этом сами дефекты в ЖК часто рассматривают как точки зарождения фазового перехода в изотропное состояние [5]. Следует отметить, что в настоящее время влияние дисклинаций на физические свойства ПДЖК-пленок остается малоизученным, поэтому исследования в этой области являются действительно актуальными. Одной из задач настоящей работы является экспериментальное исследование влияния дисклинаций, образующихся в результате нагрева ПДЖК-образцов, на эффект памяти.

В качестве материалов для изготовления образцов ПДЖК использованы нематический ЖК 4-н-пентил-4'-цианофенил (5ЦБ) и полимер винилацетата (ПВА) при массовом отношении ЖК:ПВА=2:1. ПВА и 5ЦБ имеют близкие значения

показателей преломления. Нематическая фаза 5ЦБ приходится на диапазон температур 22–34 °С, все экспериментальные данные в текущем исследовании были получены при 23 °С. ПДЖК-образцы изготовлены по технологии SIPS (solvent induced phase separation), согласно которой фазовое разделение происходит за счет испарения растворителя (бензол и ацетон) из раствора полимера и ЖК [6]. Толщина ПДЖК-пленки 20 мкм. Технология изготовления подразумевает на завершающем этапе кратковременный нагрев пленок в печи при 120–125 °С. Нагрев пленок (так называемый тепловой удар), как указывают авторы технологии, применяется для снятия усталостных напряжений. Поскольку нагрев, как указано ранее, может являться причиной возникновения дисклинаций, в рамках нашего исследования мы изготовили две партии образцов: одна партия с предварительным нагревом (с тепловым ударом, описанным выше), другая партия — без нагрева. Далее рассматриваются типовые образцы из этих партий.

На рис. 1 показаны микрофотографии структур ПДЖК для образцов с предварительным нагревом в печи согласно технологии и без нагрева. Изображения получены при помощи поляризационного оптического микроскопа (ПОМ). На темном фоне, соответствующем оптически изотропному полимеру, видны анизотропные структуры, соответствующие ЖК. В образце с нагревом (рис. 1, б) эти структуры представлены в виде крупных „четырёхлистных клеверов“, поперечный размер которых может достигать 300 мкм. В центре „клеверов“ находятся ядра топологических дефектов — ядра дисклинаций. Наличие четырех темных полос в „клевере“ означает, что директор ЖК при полном обходе вокруг ядра дисклинации поворачивается на 2π. Для определения силы дисклина-

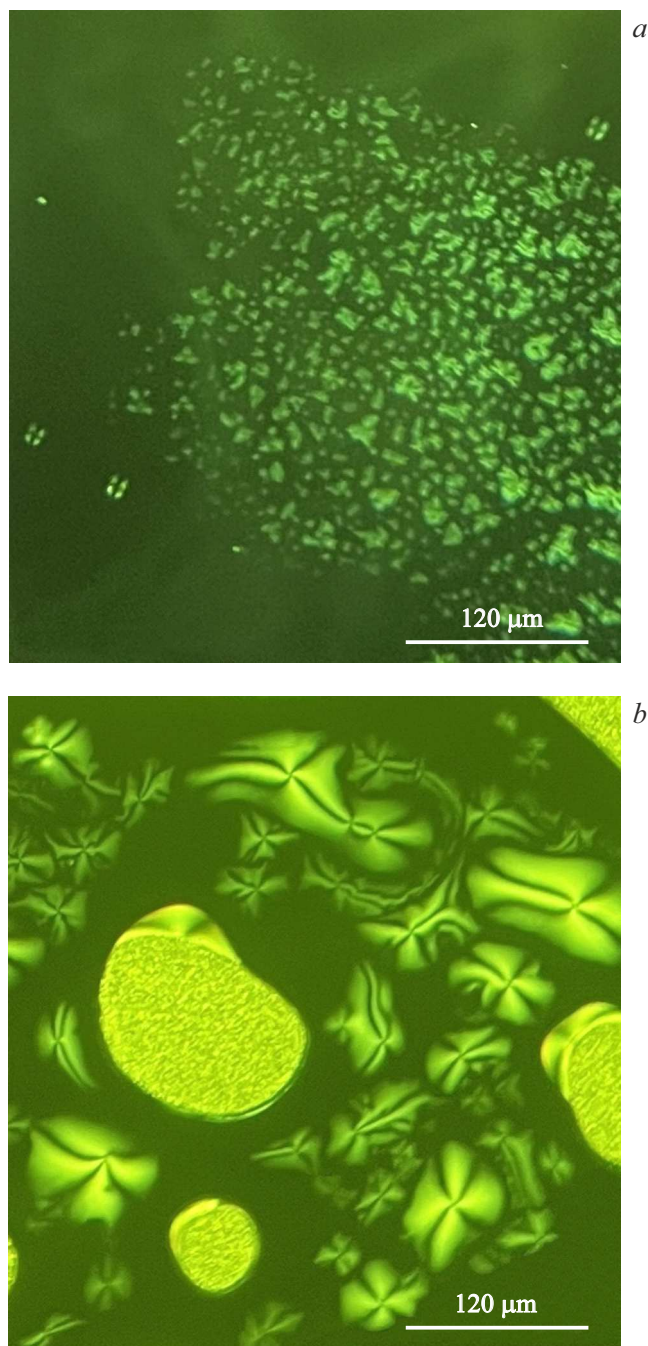


Рис. 1. Изображения ПДЖК-образцов, полученные при помощи ПОМ. *a* — без предварительного нагрева, *b* — с нагревом.

ции вводят понятие топологического заряда [3]:

$$k = \frac{1}{2\pi} \oint d\theta, \quad (1)$$

где интегрирование угла θ директора ЖК относительно выбранного направления ведется по любому замкнутому контуру вокруг ядра дефекта. Таким образом, значение топологического заряда для всех имеющихся дисклинаций составляет $k = 1$. При вращении поляризаторов

все дефекты вращаются в ту сторону, которую определяет положительный знак топологического заряда. Такая конфигурация „клеверов“ косвенно указывает на тангенциальную ориентацию молекул 5ЦБ.

Что касается образца без нагрева (рис. 1, *a*), то здесь видно, что средний размер „клеверов“ существенно меньше (как минимум на порядок), чем для образца с нагревом. В отдельных областях „клевера“ и вовсе отсутствуют. Таким образом, нагрев образцов ПДЖК приводит, как и следовало ожидать, к изменению ориентационной структуры в каплях ЖК.

Для определения диэлектрических характеристик полученных ПДЖК-образцов проведены измерения при помощи разработанной нами измерительной системы [7]. Все измерения проведены при частоте генератора переменного тока, равной 30 кГц. На рис. 2, *a* показаны зависимости абсолютных значений емкости от напряжения смещения для образцов с предварительным нагревом и

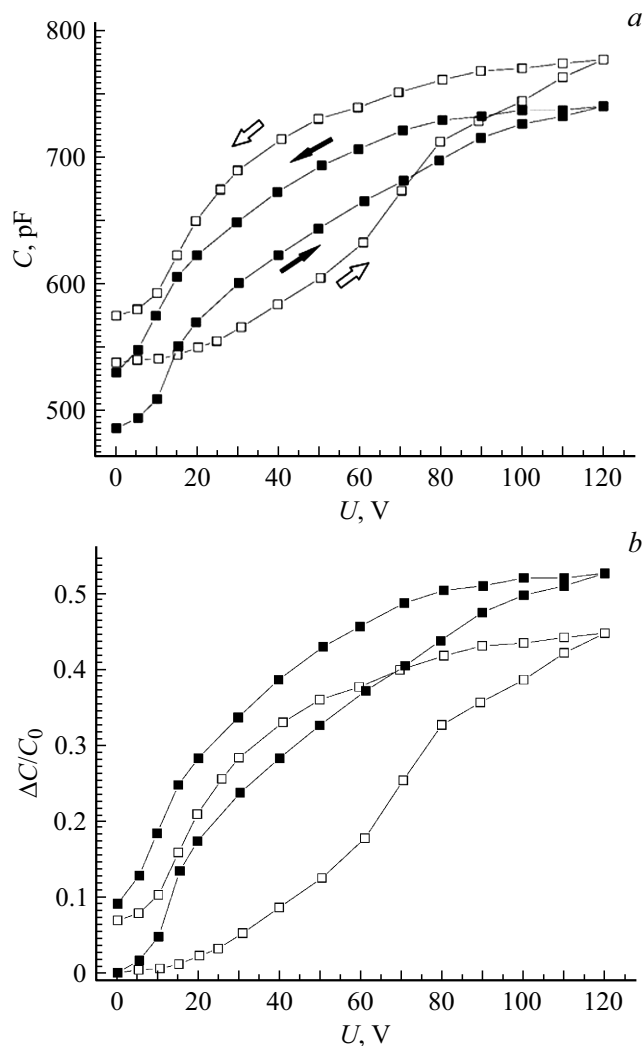


Рис. 2. Зависимость емкости ПДЖК-образцов от напряжения смещения. *a* — абсолютные значения емкости, *b* — приведенные емкости. Светлые квадраты — образец без предварительного нагрева, темные квадраты — образец с нагревом.

без нагрева. В обоих случаях отчетливо наблюдается гистерезис, при этом емкость не возвращается к исходным значениям. Тем самым оба образца проявляют эффект памяти по емкости. Кроме того, следует отметить, что емкость образца с нагревом изначально ниже, чем для образца без нагрева. Это связано, по-видимому, с большим количеством крупномасштабных дисклинаций в образцах с нагревом. Действительно, если ядра дисклинаций рассматривать как точки зарождения фазового перехода, то в окрестности этих точек параметр порядка S должен стремиться к нулю, как для изотропной жидкости, поэтому с увеличением размера дисклинаций общее значение параметра порядка всего объема ЖК также должно уменьшаться. Это приводит к тому, что исходная емкость, пропорциональная параметру порядка, для образцов с большими областями дисклинаций также имеет тенденцию к снижению.

На рис. 2, *b* показан график приведенной емкости $\Delta C/C_0 = (C - C_0)/C_0$, где C и C_0 — текущая емкость и емкость при $U = 0$ В соответственно. Приведенная емкость указывает на скорость роста емкости при подаче напряжения. Видно, что для образцов с нагревом приведенная емкость в отличие от абсолютной во всем измеряемом диапазоне напряжений выше (рис. 2, *b*). Другими словами, диэлектрическая проницаемость для таких образцов имеет более высокий отклик на внешнее поле. Это связано в свою очередь с особенностью взаимодействия ЖК с поверхностью полимера. Действительно, поверхностная энергия сцепления f_a ЖК с полимером состоит из двух частей:

$$f_a = \frac{1}{2}W_1 \sin^2 \varphi + \frac{1}{2}W_2 \sin^2 \theta, \quad (2)$$

где φ и θ — полярные и азимутальные углы отклонений директора от легкой оси, а W_1 , W_2 — энергии сцепления соответственно при планарной (тангенциальной) и гомеотропной ориентации молекул по отношению к поверхности полимера. Таким образом, вклад каждой из составляющих энергий зависит от расположения молекул ЖК. Известно, что для взаимодействия 5ЦБ и ПВА, согласно [8], $W_1 = 1.5 \cdot 10^{-5}$ Дж/м², $W_2 = 2.8 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Как видно, разница двух вкладов энергий составляет два порядка. Поскольку возникновение топологических дефектов сопровождается искажением поля директора, очевидно, что у поверхности полимера также меняются условия ориентации молекул. Это в свою очередь может приводить к перераспределению вкладов каждой из составляющих энергии сцепления и уменьшению поверхностной энергии f_a в целом. С уменьшением энергии сцепления отклик системы на внешнее поле очевидно возрастает.

По начальным и конечным значениям емкости рассчитан коэффициент эффекта постоянной памяти РМЕ (permanent memory effect), характеризующий силу эффекта:

$$\text{РМЕ} = \frac{C_{\text{off}} - C_0}{C_{\text{on}} - C_0} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где C_0 , C_{on} и C_{off} — начальная емкость, максимальная емкость ПДЖК-образца при подаче напряжения и остаточная емкость при снятии напряжения соответственно. Значения РМЕ для образцов с нагревом и без нагрева составляют 17.3 и 15.4% соответственно. Известно, что чем слабее взаимодействие молекул ЖК с поверхностью полимера, тем выше значение РМЕ [9]. Тем самым подтверждается ранее сделанный нами вывод об уменьшении энергии сцепления ЖК с полимером для образцов с большим количеством дефектов.

Таким образом, можно сделать вывод, что эффект памяти в ПДЖК тесно связан с образованием топологических дефектов в объеме ЖК. Как известно, эффект памяти возникает вследствие нарушения условий закрепления ЖК на поверхности полимера и образования дополнительных вырожденных направлений вблизи этой поверхности [10]. Вдоль этих направлений релаксируют молекулы нематика при выключении поля, не возвращаясь при этом в свое исходное состояние. Как показали приведенные в настоящей работе исследования, причиной нарушения условий закрепления и возникновения вырожденных осей у поверхности являются топологические дефекты. Поэтому у образцов с большим количеством крупномасштабных топологических дефектов наблюдается, с одной стороны, более выраженный отклик диэлектрических параметров на внешнее поле, а с другой — более выраженный эффект памяти.

Благодарности

Исследовательские работы выполнены с применением приборной базы Центра коллективного пользования „Научные приборы“ Бурятского государственного университета им. Доржи Банзарова.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук „Разработка физических основ создания функциональных композиционных наноструктур, материалов и построение моделей фазовых диаграмм многокомпонентных систем“ (FWSF-2024-0013).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Zhang, Z. Miao, W. Shen, *Composites A*, **163**, 107234 (2022). DOI: 10.1016/j.compositesa.2022.107234
- [2] R. Yamaguchi, S. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** (4A), L616 (1991). DOI: 10.1143/JJAP.30.L616
- [3] S. Fumeron, B. Berche, *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, **232** (11), 1813 (2023). DOI: 10.1140/epjs/s11734-023-00803-x

- [4] J. Angelo, C. Culbreath, H. Yokoyama, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **646** (1), 214 (2017). DOI: 10.1080/15421406.2017.1287486
- [5] Y. Han, J. Lagerwall, A. Majumdar, *Phys. Rev. E*, **109** (6), 064702 (2024). DOI: 10.1103/PhysRevE.109.064702
- [6] Г.М. Жаркова, В.П. Фомичев, *Сибирский физический журнал*, **13** (3), 47 (2018). DOI: 10.25205/2541-9447-2018-13-3-47-54
- [7] S.V. Kalashnikov, N.A. Romanov, A.V. Nomoev, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, **1198** (1), 012006 (2021). DOI: 10.1088/1757-899X/1198/1/012006
- [8] Y. Imura, N. Kobayashi, S. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** (3B), 434 (1994). DOI: 10.1143/JJAP.33.L434
- [9] M.C.C.V. da Silva, J.L.M. Figueirinhas, J.C. da Silva Barbosa Sotomayor, *Liq. Cryst.*, **43** (1), 124 (2016). DOI: 10.1080/02678292.2015.1061713
- [10] J. Han, *Korean Phys. Soc.*, **43** (1), 45 (2003). DOI: 10.1016/S0022-3697(03)00042-8